



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07C 29/50, 31/20, 31/42, 33/26, 35/14, 35/21, 41/26, 43/253, 319/20, 323/12, C07D 319/06, C07F 7/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/64848 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. November 2000 (02.11.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03493 (22) Internationales Anmeldedatum: 18. April 2000 (18.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 20 038.6 25. April 1999 (25.04.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BELLER, Matthias [DE/DE]; Bernsteinweg 16, D-18119 Rostock (DE). DÖBLER, Christian [DE/DE]; Jasminhof 6, D-18107 Rostock (DE). MEHLTRETTER, Gerald [DE/DE]; Feldstrasse 40, D-18057 Rostock (DE). SUNDERMEIER, Uta [DE/DE]; Dehmelstrasse 7, D-18055 Rostock (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESellschaft; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR THE DIHYDROXYLATION OF OLEFINS USING TRANSITION-METAL CATALYSTS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DIHYDROXYLIERUNG VON OLEFINEN MITTELS ÜBERGANGSMETALL-KATALYSATOREN		
(57) Abstract The invention relates to a method for the dihydroxylation of olefins using transition-metal catalysts for producing monofunctional, bifunctional and/or polyfunctional 1,2 diols of the formula (I): $R^1R^2C(OH)-C(OH)R^3R^4$. According to the inventive method, olefins are reacted with molecular oxygen in the presence of an osmium, ruthenium and manganese compound or a mixture thereof in water, or in a solvent mixture which contains water, at a pH value of between 7.5 and 13. The catalyst is activated by the addition of an amine, in order to improve the selectivity of the dihydroxylation reaction. The resulting diols are used as solvents, as starting materials for polyesters and other polymers, as intermediate products for agrochemicals, cosmetics or detergents, or in the form of their esters as synthetic lubricants and emollients. The method can be carried out simply and with a high degree of selectivity and is advantageous from an economical and ecological standpoint. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dihydroxylierung von Olefinen mittels Übergangsmetall-Katalysatoren zur Herstellung von mono-, bi- und/oder polyfunktionellen 1,2-Diolen der Formel (I): $R^1R^2C(OH)-C(OH)R^3R^4$, indem erfindungsgemäße Olefine mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart einer Osmium-, Ruthenium- und Manganverbindung oder Mischungen davon in Wasser oder in einem Wasser enthaltenden Lösemittelgemisch bei einem pH-Wert von 7,5 bis 13 umgesetzt werden. Für die Selektivität der Dihydroxylierungsreaktion wird der Katalysator durch Zusatz eines Amins aktiviert. Die erhaltenen Dirole finden als Lösemittel, Ausgangsstoffe für Polyester und andere Polymere, Vorprodukte für Agrochemikalien, Kosmetika, Reinigungsmittel oder in Form ihrer Ester als synthetische Schmierstoffe und Weichmacher Anwendung. Das Verfahren ist einfach und mit großer Selektivität durchführbar und von ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten her eine vorteilhafte Methode.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Dihydroxylierung von Olefinen mittels Übergangsmetall-Katalysatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Diolen aus
5 Olefinen mit Katalysatoren auf Basis von Übergangsmetallverbindungen.

1,2-Diole, insbesondere cis-1,2-Diole, haben technische Bedeutung als Feinchemikalien, Lösemittel, Ausgangsprodukte für Polyester und andere Polymere, sowie als Vorprodukte für Agrochemikalien. Von außerordentlicher Bedeutung sind besonders
10 Propylenglykol und Ethylenglykol als Bulkchemikalien. Zahlreiche 1,2-Diole sind auch von kommerziellem Interesse für die Darstellung von Arzneimitteln, Kosmetika, Reinigungsmitteln und finden Anwendung in der Textil- und Plasteindustrie. Die Carbonsäureester zeigen in vielen Fällen konstante Viskosität über weite Temperaturbereiche, verbunden mit einem hohen Siedepunkt. Sie sind gute synthetische
15 Schmierstoffe und Weichmacher.

Eine häufig angewandte Methode zur Synthese von 1,2-Diolen im universitären Bereich sind sogenannte "Dihydroxylierungsreaktionen" wie die Sharpless-Dihydroxylierungsreaktion, bei der Olefine in Gegenwart von Osmiumtetroxid und einem Oxidationsmittel umgesetzt werden. Übersichtsartikel, die diese Methodik beschreiben, findet man beispielsweise in "*Asymmetric Dihydroxylation Reactions*" M. Beller, K.
20 B. Sharpless, in B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), VCH, 1996, Weinheim und H.C. Kolb, M.S. Van Nieuwenhze, K.B. Sharpless, *Chem. Rev.* 1994, 94, 2483.

25 Olefine stehen aus industrieller Sicht nahezu unbegrenzt als Quelle für die Synthese von Diolen zur Verfügung, so dass metallkatalysierte Dihydroxylierungsreaktionen grundsätzlich für die Herstellung von kommerziell interessanten Produkten wie Propylenglykol, aber auch Feinchemikalien wie 1,2-Pentandiol und Pinakol eingesetzt werden könnten. Obwohl katalytische Oxidationsverfahren häufig stöchiometrischen
30 Oxidationsprozessen ökologisch überlegen sind, werden die genannten Produkte derzeit überwiegend über nichtkatalytische Mehrstufenverfahren, z.B. stöchiometrische

Reaktionen mit Persäuren oder Wasserstoffperoxid und anschließende Hydrolyse des intermediär entstehenden Epoxids hergestellt. Das beruht darauf, dass die bekannten Reoxidationsmittel für Mangan-, Ruthenium- und Osmiumoxide für eine industrielle Herstellung von Fein- und Bulkchemikalien zu teuer sind und lediglich die Darstellung extrem hochpreisiger Pharmazwischenprodukte ökonomisch erlauben.

Stöchiometrisch lassen sich die Dialkohole aus Olefinen durch Umsetzung mit KMnO_4 synthetisieren (A.J. Fatiadi, *Synthesis* 1984, 85-127; W.P. Weber, J.P. Shepard, *Tetrahedron Lett.* 1972, 48, 4907-4908; E. Salamci, H. Segan, Y. Sütbeyaz, M. Balci; *J. Org. Chem.* 1997, 62, 2453-2557; B.G. Hazra, T.P. Kumar, P.L. Joshi, *Liebigs Ann. Chem.* 1997, 1029-1034). RuO_4 ergibt Dialkohole durch stöchiometrische Umsetzung von Olefinen (L. Albarella, V. Piccialli, D. Smaldone, D. Sica, *J. Chem. Res.* 1996, 9, 400-401) und mittels katalytischer Reaktion mit NaIO_4 als Reoxidationsmittel (T.K.M. Shing, E.K.W. Tam, V.W.F. Tai, I.H.F. Chung, Q. Jiang, *Chem. Eur. J.* 1996, 2, 50-57; T. Sugai, H. Okazaki, A. Kuboki, H. Ohta, *Bull. chem. Soc. Jpn.* 1997, 70, 2535-2540; J. Angermann, K. Homann, H.-U. Reissig, R. Zimmer *Synlett* 1995, 1014-1016; M. Desjardins, L. Brammer Jr., T. Hudlicky, *Carbohydrate Res.* 1997, 504, 39-42; M. J. Mulvihill, M.J. Miller, *Tetrahedron* 1998, 54, 6625-6626. Erste Arbeiten zur Dihydroxylierung mittels Osmiumoxid erfolgten stöchiometrisch (O. Makowka, *Chem. Ber.* 1908, 45, 943; R. Criegee, *Liebigs Ann. Chem.* 1936, 522, 75; R. Criegee, *Angew. Chem.* 1937, 50, 153). Umsetzungen mit katalytischen Mengen Osmiumtetroxid und Chloraten als Reoxidationsmittel (K.A. Hoffmann, *Chem.* 1912, 45, 3329) oder H_2O_2 in tert. Butanol (N.A. Milas, J.-H. Trepagnier, J.T. Nolan, M. Ji. Iliopolus, *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 4730) als Reoxidans führen zur Überoxidation der entstehenden Dirole. Bei Einsatz von H_2O_2 wird die Peroxoosmiumsäure $\text{H}_2\text{O}_2\text{O}_6$ gebildet, die das intermediär gebildete Diol spaltet und zu Carbonylverbindungen führt. Zur Herabsetzung der Überoxidation werden derzeit tert.-Butylhydroperoxid in Gegenwart von Et_4NOH (K.B. Sharpless, K. Akashi, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 1986; P.H.J. Carlsen, T. Katsuki, V.S. Martin, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1981, 46, 3936; F.X. Webster, J. Rivas-Enterrios, R.M. Silverstein, *J. Org. Chem.* 1987, 52, 689; V.S. Martin, M.T.

Nunez, C.E. Tonn, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 2701; M. Caron, P.R. Carlier, K.B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 5185), tertiäre Aminoxide und in den meisten Fällen N-Methylmorpholin-N-oxid (NMO; Upjohn Prozess), W.P. Schneider, A.V. McIntosh, US 2,769,824 (1956); V. Van Rhee, R.C. Kelly, D.Y. Cha, *Tetra-*
5 *hedron Lett.* 1976, 17, 1973) als Reoxidationsmittel eingesetzt. Für trisubstituierte und teilweise auch tetrasubstituierte Alkene ist Trimethylaminoxid dem NMO überlegen (R. Ray, D.S. Matteson, *Tetrahedron Lett.* 1980, 21, 449). Trotz der selektiven und katalytischen Dihydroxylierung, die mit N-Oxiden möglich sind, ist der Preis dieser Reoxidantien prohibitiv für größere technische Anwendungen.

10

In den letzten Jahren ist $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in Gegenwart von Natriumcarbonat in einem 2-Phasensystem sehr erfolgreich als Reoxidationsmittel für OsO_4 eingesetzt worden (M. Minato, K. Yamamoto, J. Tsuji, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 766; M.P. Singh, H.S. Singh, B.S. Arya, A.K. Singh, A.K. Sisodia, *Indian J. Chem.* 1975, 13, 112), insbe-
15 sondere auch in der enantioselektiven Dihydroxylierung (Y. Ogino, H. Chen, H.L. Kwong, K.B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 3965). Erhebliche Nachteile für eine Synthese der Diole in größerem Maßstab sind auch hier der Preis und die überstöchiometrische Menge an aufzuwendendem Eisenkomplex (3 Mol = 990 g für 1 Mol Substrat) unter Zusatz von Kaliumcarbonat (3 Mol = 420 g). Auch bei Verfah-
20 ren zur elektrochemischen Oxidation des bei der Reaktion entstehenden $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zu $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Sepracor Inc. (Y. Gao, C.M. Zepp), PCT Int. Appl. WO 9 317 150, 1994; Anon., *Chem. Eng. News.* 1994, 72 (24), 41) ist eine großtechnische Umsetzung schwierig, da elektrochemische Verfahren aufgrund der benötigten apparativen Voraussetzungen generell zu teuer sind.

25

Um die Nachteile der genannten Reoxidantien zu umgehen, wurde in der Vergangenheit versucht, Luft bzw. Sauerstoff für die Reoxidation des Os^{VI} zu Os^{VIII} einzusetzen. Ein solches Verfahren ist von ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten her die attraktivste Methode. Cairns u. Mitarb. zeigten jedoch, dass bei der
30 Umsetzung von Allylalkohol, Ethylen, Cyclohexen und Styren in Gegenwart von OsO_4 und Sauerstoff kein 1,2-Dialkohol gefunden wird, sondern es entstehen in allen

Fällen durch Überoxidation in technisch nicht nutzbaren Mengen die entsprechenden Carbonsäuren z.B. Benzoesäure (Styren als Substrat) und CO₂ (J.F. Cairns, H.L. Roberts, *J. Chem. Soc. (C)* 1968, 640). Auch gemäß eines Verfahrens der Celanese Corporation (GB-PS 1.028.940) werden aus 1-Octen nur Ameisensäure und Heptansäure erhalten. Selbst bei der Umsetzung des nicht entsprechend oxidationsempfindlichen Ethylens erhält man nur im Spurenbereich 1,2-Diol (2 % Glykol nach 4 Stunden bei 7 MPa O₂-Druck). Mitarbeiter der Exxon nutzen bimetallische Systeme aus OsO₄ und Cu(II)-Salzen (US-PS 4 496 779, EP-PS 0 077 201, R.G. Austin, R.C. Michaelson, R.S. Myers in *Catalysis in Organic Reactions* (Ed: R.L. Augustine), Marcel Dekker, New York 1985, p. 269). Analog zum Wacker-Prozess wird Os^{VI} reoxidiert durch das Cu-Salz, welches dann mittels O₂ wieder aufoxidiert wird. Maximale Umsätze von Propylen liegen hier bei 3 bis 5 % nach 2 Stunden Reaktionszeit und einem Druck von 28 bar).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die bekannten Verfahren zur Reoxidation des Osmiums, Rutheniums und Mangans mit molekularem Sauerstoff im Rahmen von Dihydroxylierungsreaktionen für Synthesen von Dialkoholen nicht nutzbar sind.

Zur Vermeidung der aufgezeigten Nachteile der bekannten katalytischen Verfahren ist es Aufgabe der Erfindung, ein neues und einfach durchzuführendes Verfahren zur metallkatalysierten Dihydroxylierung zu entwickeln, das 1,2-Diole in hoher Ausbeute und Reinheit liefert, wobei molekularer Sauerstoff als Reoxidationsmittel eingesetzt wird, und das für eine großtechnische Durchführung geeignet ist.

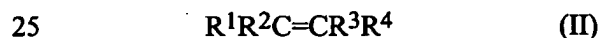
Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Dihydroxylierung von Olefinen mittels Übergangsmetall-Katalysatoren, indem erfindungsgemäß mono-, bi- und polyfunktionelle 1,2-Diole der Formel I,



worin

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, COO-Aryl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, O-CO-Aryl, O-CO-Alkyl, OCOO-Alkyl, N-Alkyl₂, NH-Alkyl, N-Aryl₂, NH-Aryl, NO, NO₂, NOH, Aryl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NO₂, SiAlkyl₃, CHO, SO₃H, SO₃-Alkyl, SO₂-Alkyl, SO-Alkyl, CF₃, NHCO-Alkyl, CONH₂, CONH-Alkyl, NHCOH, NHCOO-Alkyl, CHCHCO₂-Alkyl, CHCHCO₂H, PO-(Aryl)₂, PO-(Alkyl)₂, PO₃H₂, PO(O-Alkyl)₂ bedeuten und wobei Alkyl für eine aliphatische Kohlenstoffgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, die linear, verzweigt und/oder auch cyclisch ist, steht, und Aryl einen 4 bis zu 14 C-Atome enthaltenden fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aromatischen Ring, wobei dieser Ring anelliert sein kann und 0 bis 3 Heteroatome wie N, O, S enthalten kann, bedeutet und wobei die Alkyl- als auch die Arylgruppe gegebenenfalls bis zu sechs weitere Substituenten tragen können, die unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, O-Alkyl, OCO-Alkyl, O-Aryl, Aryl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, OH, NO₂, NO, SiAlkyl₃, CN, COOH, CHO, SO₃H, NH₂, NH-Alkyl, N-Alkyl₂, PO-Alkyl₂, SO₂-Alkyl, SO-Alkyl, CF₃, NHCO-Alkyl, COO-Alkyl, CONH₂, CO-Alkyl, NHCOH, NHCOO-Alkyl, CO-Aryl, COO-Aryl, PO-Aryl₂, PO₃H₂, PO(O-Alkyl)₂, SO₃-Alkyl bedeuten, wobei Alkyl und Aryl die oben genannte Bedeutung haben,

durch Umsetzung von Olefinen der allgemeinen Formel II



worin

R¹ bis R⁴ die oben genannten Bedeutungen besitzen, mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart einer Osmium-, Ruthenium- und Manganverbindungen oder

Mischungen davon in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Lösemittelgemisch bei einem pH-Wert von 7,5 bis 13 erhalten werden.

Insbesondere werden zur Herstellung von Verbindungen der Formel I Olefine der Formel II eingesetzt, wobei die Substituenten R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, COO-Aryl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, N-Alkyl₂, Aryl, Fluor, Chlor, Brom Iod, CHO, CF₃, NHCO-Alkyl, CONH₂, CONH-Alkyl, NHCOO-Alkyl bedeuten. Dabei hat Alkyl und Aryl die oben genannten Bedeutungen.

10

Besonders bevorzugt ist ein Verfahren bei dem Diole der Formel I hergestellt werden, worin R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, Aryl, Fluor, Chlor, Brom, CHO, NHCO-Alkyl, bedeuten. Dabei hat Alkyl und Aryl die oben genannten Bedeutungen.

15

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Als vorteilhaft hat es sich erwiesen, neben dem Olefin ein weiteres organisches Lösemittel zuzusetzen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei verschiedenen Olefinen auch im Gemisch Olefin/Wasser ohne weiteres Lösemittel durchgeführt werden. Als weitere Lösungsmittel finden im Allgemeinen inerte organische Lösungsmittel Verwendung. Geeignet sind aliphatische Ether, aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole und Ester, halogenierte Kohlenwasserstoffe, dipolar aprotische Lösungsmittel wie Dialkylsulfoxide, N,N-Dialkylamide von aliphatischen Carbonsäuren sowie deren Gemische. Hierbei sind Alkohole, Ester und Ether bevorzugt. Als Wasserphase wird im allgemeinen eine basische wässrige Lösung mit einem pH-Wert von 7,5 bis 13 verwendet. Der basische pH-Wert der Lösung wird durch den Zusatz einer Base zum Wasser erzielt. Generell ist es vorteilhaft, in gepufferten wässrigen Lösungen, vorzugsweise bei pH 8 bis 13 zu arbeiten. Die gepufferte Lösung wird durch den Zusatz von bekannten Puffern zu Wasser zubereitet.

30

Mitunter ist es für die Abtrennung der Diolprodukte vorteilhaft, wenn an Stelle von Wasser oder gepufferten wässrigen Lösungen als Lösungsmittel eine wässrige Salzlösung oder gepufferte wässrige Salzlösung - beispielsweise wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalihalogenids - eingesetzt wird.

5

Als Oxidationsmittel wird im erfindungsgemäßen Verfahren molekularer Sauerstoff oder eine Gasmischung, die molekularen Sauerstoff enthält, eingesetzt. Bevorzugt sind Gasmischungen, die mindestens 15 Volumenprozent Sauerstoff enthalten. Besonders bevorzugt sind Luft und Sauerstoffgas mit einem Sauerstoffanteil von

10

<95 %. Die Reaktion läuft vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 200°C ab; in vielen Fällen hat es sich bewährt, bei Temperaturen von 30 bis 150°C, bevorzugt 40 bis 100°C, zu arbeiten. Das erfindungsgemäße Verfahren kann drucklos, z.B. durch

15

Durchleiten von Sauerstoff durch die Reaktionslösung, durchgeführt werden. Jedoch ist es für die Reaktionsgeschwindigkeit vorteilhaft, wenn ein Sauerstoffüberdruck angewandt wird. Das Verfahren kann bei Drücken bis zu 200 bar durchgeführt werden, wobei üblicherweise nur bis zu einem Druck von 60 bar und vorzugsweise im Bereich des Normaldrucks bis zu 20 bar gearbeitet wird.

20

Für die Selektivität der Dihydroxylierungsreaktion wird der Katalysator durch Zusatz eines Amins aktiviert. Dazu geeignet sind Amine, insbesondere tertiäre Amine wie Trialkylamine, Dialkylarylamine, Alkyldiarylamine, die cyclisch und/oder offenkettig sein können, Pyridine und Chinolone. Bevorzugt sind bicyclische Amine wie

25

1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan sowie Verbindungen vom Chinuclidintyp und substituierte Phthalazine, Diphenylpyrimidine und Carbamoylindoline.

Die eingesetzten Übergangsmetallkatalysatoren sind in der Regel Metalloxide der Elemente Osmium, Mangan und Ruthenium, bevorzugt Osmium. Generell werden diese Metalle in Oxidationsstufen $> +4$ eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Präkatalysatoren in niedrigeren Oxidationsstufen einzusetzen. Diese werden unter den

30

Reaktionsbedingungen in die katalytisch aktiven Os(VIII)- und Os(VI)-Spezies bzw. Mn(VII) oder Ru(VIII) umgewandelt. Als Osmium-Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen können beispielsweise eingesetzt werden: OsO_4 , $\text{K}_2\text{Os}_2(\text{OH})_4$, $\text{Na}_2\text{Os}_2(\text{OH})_4$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, OsCl_3 , H_2OsCl_6 , $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Os}(\text{NH}_3)_5](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, OsO_4 auf Vinylpyridin, Bu^tNOsO_3 . Als Mangan-Katalysatoren bzw. Präkatalysatoren können beispielsweise eingesetzt werden: MnO_2 , KMnO_4 , $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$, MnCl_3 , $\text{Mn}(\text{OAc})_3$. Als Ruthenium-Katalysatoren bzw. Präkatalysatoren können beispielsweise eingesetzt werden: RuCl_3 , RuO_4 , RuO_2 .

- 10 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Katalysator in katalytischen Mengen bezüglich des Olefins eingesetzt. Generell werden zwischen 0,2 und 0,00001 Äquivalente bezogen auf Olefin, bevorzugt 0,1 bis 0,0001 und besonders bevorzugt 0,1 bis 0,0005 Äquivalente verwendet. Das Verhältnis Amin zu Metall beträgt zwischen 0,01:1 bis 1 000:1, vorzugsweise zwischen 0,1:1 bis 100:1. Besonders bevorzugt werden Verhältnisse von Amin zu Osmium von 1:1 bis 50:1 verwendet.

Bei Einsatz von sterisch anspruchsvollen Olefinen, besonders tri- und tetrasubstituierten Olefinen ist es mitunter vorteilhaft, einen Co-Katalysator zur Hydrolyse der intermediär entstehenden Metallester zuzusetzen. Dieser Co-Katalysator ist ein die Hydrolyse vereinfachendes Amid wie beispielsweise Sulfonamide oder/und Carbonsäureamide. Besonders bevorzugt ist der Zusatz von Methylsulfonsäureamid.

Der Co-Katalysator wird in einer Menge von 0,01 Mol-% bis 10 Mol-% (bezogen auf Olefin) und bevorzugt von 0,1 bis 5 Mol-% eingesetzt.

25 Der besondere Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung von Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasen als Reoxidationsmittel. Trotz des vergleichsweise schwierigen Reoxidationsprozesses können hohe Katalysatorproduktivitäten erreicht werden, indem die einmal eingesetzte wässrige Katalysatorphase erneut mit Olefin versetzt wird. Dadurch werden die Katalysatorkosten für das erfin-

dungsgemäße Verfahren minimiert, so dass sogar technische Prozesse ökonomisch durchführbar sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist insofern besonders überraschend und neu, da in
5 der Vergangenheit keine katalysierten selektiven Dihydroxylierungsreaktionen zu
1,2-Diolen mit Sauerstoff als Reoxidanz beschrieben wurden. Das ist darauf zurück-
zuführen, dass bei den wenigen bisherigen Untersuchungen mit Sauerstoff als
Reoxidanz, wenn es überhaupt zu Umsetzungen kam, im wesentlichen Überoxi-
dationen auftraten. Die im erfindungsgemäßen Verfahren beschriebene neue Kombi-
10 nation von Ligandenzusatz, der die Dihydroxylierung beschleunigt, und die Durch-
führung des Verfahrens in einer gepufferten basischen Lösung führt überraschender-
weise zu einem chemoselektiven Dihydroxylierungsprozess auch in Gegenwart von
Sauerstoff. Das erfindungsgemäße Verfahren zeigt hier erstmals, dass die Vorstel-
lungen in der bekannten Literatur zur katalysierten Dihydroxylierung mit Sauerstoff
15 falsch sind.

Die besonderen Vorteile des neuen Prozesses bestehen in dem Preisvorteil des Oxi-
dationsmittels, der Einfachheit der Durchführung und der großen Selektivität des
Verfahrens im Vergleich zu anderen verwendeten Oxidationsmitteln.

20 Die erfindungsgemäß hergestellten 1,2-Diole können unter anderem eingesetzt wer-
den als Lösemittel, Ausgangsprodukte für Polyester und andere Polymere, Vorpro-
dukte für Agrochemikalien, Kosmetika, Reinigungsmittel und finden Anwendung in
Form ihrer Ester als synthetische Schmierstoffe und Weichmacher.

25 Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfah-
rens, ohne es darauf zu beschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

5

In ein Schlenkgefäß werden 18,4 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,05 mmol) eingewogen. Dazu werden unter Rühren mittels eines Magnetrührers 25 ml 0,4 bis 0,5 molarer Pufferlösung Na_3PO_4/Na_2HPO_4 vom pH 11,2 und 10 ml 2-Methyl-2-propanol gegeben, es bilden sich 2 Phasen. Das Gefäß wird in einem Wasserbad auf 50°C erwärmt und mit Sauerstoff gespült. Nach Zugabe von 173 µl Styren (1,5 mmol) wird das Reaktionsgefäß mit einer Bürette, gefüllt mit Sauerstoff, verbunden, und die Reaktionslösung wird bei 50°C unter leichtem O_2 -Überdruck (ca. 50 cm Wassersäule) 24 Stunden geführt.

15

Es wird wie im folgenden beschrieben aufgearbeitet:

Zu der Reaktionslösung werden 2 g Natriumbisulfit und 10 ml Essigester gegeben. Nach 10minütigem Rühren wird die obere organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit 10 ml Essigester ausgeschüttelt. Die organischen Phasen werden gereinigt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer wird bis zur Trockne eingeeengt.

20

Man erhält 130 mg (R)/(S)-1-Phenyl-1,2-ethandiol, 63 % (berechnet auf Styren).

Zur Isolierung eventuell entstandener saurer Produkte wird die wässrige Lösung angesäuert und 2 x mit 15 ml Ether ausgeschüttelt. Man erhält 20 mg eines kristallinen Produktes, das zu mehr als 90 % aus Benzoesäure besteht.

25

Beispiel 2

In ein Schlenkgefäß werden 18,4 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,05 mmol) eingewogen. Dazu werden unter Rühren mittels eines Magnetrührers 25 ml 0,3 molarer Pufferlösung Borax/NaOH vom PH 10,2 4 g NaCl und 10 ml 2-Methyl-2-propanol gegeben.

30

Es bilden sich 2 Phasen. Das Gefäß wird in einem Wasserbad auf 50°C erwärmt und mit Sauerstoff gespült. Nach Zugabe von 288 µl Styren (2,5 mmol) wird das Reaktionsgefäß mit einer Bürette, gefüllt mit Sauerstoff, verbunden, und die Reaktionslösung wird bei 50°C unter leichtem O₂-Überdruck (50 cm Wassersäule) 24 Stunden gerührt. Es wird wie in Beispiel 1 angegeben aufgearbeitet.

Man erhält 215 mg (R)/(S)-1-Phenyl-1,2-ethandiol (62 %) und 101 mg Benzoesäure.

Beispiel 3

10

Wie in Beispiel 1 beschrieben, werden 1,5 mmol Styren umgesetzt, die Reaktionstemperatur betrug hier 30°C, die Reaktionszeit 62 Stunden. Man erhält nach Aufarbeitung 104 mg (R)/(S)-1-Phenyl-1,2-ethandiol (50 %) und 15 mg Benzoesäure.

Beispiel 4

15

Es wird wie in Beispiel 1 beschrieben, verfahren. Zu dem Osmiumsalz werden 0,05 mmol 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan hinzugefügt. Man erhält 151 mg (R)/(S)-1-Phenyl-1,2-ethandiol (72 %) und 31 mg Benzoesäure.

20

Beispiel 5

Es wird wie in Beispiel 1 angegeben, verfahren. Als Substrat werden 231 mg 2-Vinylnaphthalin (1,5 mmol) eingesetzt. Die Reaktionszeit betrug abweichend hier 7 Stunden. Man erhält nach Aufarbeitung 214 mg (R)/(S)-1-(2-Naphthyl)-1,2-ethandiol (76 %). Aus der etherischen Lösung werden 34 mg eines kristallinen Produktes erhalten, welches überwiegend aus 2-Naphtylcarbonsäure besteht.

25

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 werden 18,4 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,05 mmol) mit 130 μ l (1 mmol) α -Methylstyren in dem angegebenen 2-Phasensystem umgesetzt.

5

Man erhält nach Aufarbeitung in der angeführten Weise 110 mg (R)/(S)-2-Phenyl-1,2-propandiol (72 %).

Beispiel 7

10

Analog Beispiel 1 werden 18,4 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,05 mmol) mit 130 μ l (1 mmol) trans- β -Methylstyren umgesetzt.

Man erhält nach der üblichen Aufarbeitung 108 mg 1-Phenyl-1,2-propandiol (71 %).

15

Beispiel 8

Analog Beispiel 1 werden 18,4 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,05 mmol) mit 203 μ l (2 mmol) Cyclohexen umgesetzt.

20

Man erhält nach der üblichen Aufarbeitung 196 mg cis-Cyclohexandiol (84 %).

Beispiel 9

25

In ein Schlenkgefäß werden 7,4 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,02 mmol) eingewogen. Dazu werden unter Rühren mittels eines Magnetrührers 25 ml einer Pufferlösung vom pH 10,4 dargestellt aus 0,5 molarer K_2HPO_4 -Lösung und 2 molarer NaOH, sowie 10 ml 2-Methyl-2-propanol gegeben, es bilden sich 2 Phasen. Das Gefäß wird in einem Wasserbad auf 50°C erwärmt und mit Sauerstoff gespült. Nach Zugabe von 230 μ l Styren (2 mmol) wird das Reaktionsgefäß mit einer Bürette, gefüllt mit Sauerstoff,

30

verbunden, und die Reaktionslösung wird bei 50°C unter leichtem O₂-Überdruck (ca. 50 cm Wassersäule) 24 Stunden gerührt.

Es wird wie im folgenden beschrieben aufgearbeitet:

5

Zu der Reaktionslösung werden 2 g Natriumbisulfit und 20 ml Essigester gegeben, Nach 10 minütigem Rühren wird die obere organische Phase abgetrennt. Mittels GC werden Dialkohol sowie nicht umgesetztes Olefin bestimmt.
Ausbeute an 1-Phenyl-1,2-ethandiol: 43 % (Selektivität 57 %).

10

Beispiel 10

Es wird wie in Beispiel 9 angeführt verfahren, jedoch werden zu dem Osmiumsalz 0,06 mmol 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan hinzugefügt.

15

Ausbeute an 1-Phenyl-1,2-ethandiol: 43 % (Selektivität 78 %).

Beispiel 11

Es wird wie im Beispiel 10 gegeben verfahren. Als Substrat werden 308 mg 2-Vinylnaphthalin (2 mmol) eingesetzt, Dialkohol sowie nicht umgesetztes Olefin werden hier mittels HPLC bestimmt.

20

Ausbeute an 1-(2-Naphthyl)-1,2-ethandiol: 56 % (Selektivität 75 %).

Beispiel 12

Wie in Beispiel 9 beschrieben, jedoch unter Einsatz einer Pufferlösung vom pH 11,2 werden 7,4 mg K₂OsO₄ x 2H₂O (0,02 mmol)/ 0,02 mmol DABCO mit 318 µl 1-Phenyl-1-cyclohexen (2 mmol) umgesetzt.

25

Ausbeute an 1-Phenyl-1,2-cyclohexandiol: 81 % (Selektivität 84 %).

30

Beispiel 13

Wie in Beispiel 9 beschrieben, jedoch in einer Reaktionszeit von 12 h werden 3,7 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,01 mmol) mit 260 μ l α -Methylstyren (2 mmol) umgesetzt.

5 Ausbeute an 2-Phenyl-1,2-propandiol: 92 % (Selektivität 92 %).

Beispiel 14

Es wird wie in Beispiel 13 angeführt verfahren, jedoch werden zu dem Osmiumsalz
10 0,03 mmol 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan hinzugefügt, Reaktionszeit 16 h.

Ausbeute an 2-Phenyl-1,2-propandiol: 98 % (Selektivität 98 %).

Beispiel 15

15 Analog Beispiel 14 wird Cyclohexan umgesetzt, Reaktionszeit 24 h.

Ausbeute an 1,2-Cyclohexandiol: 68 % (Selektivität 75 %).

Beispiel 16

20 Analog Beispiel 14 wird 1-Octen umgesetzt, Reaktionszeit 15 h.

Ausbeute an 1,2-Octandiol: 96 % (Selektivität 97 %).

Beispiel 17

25 Wie in Beispiel 9 beschrieben werden 1,9 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,05 mmol) unter Zusatz von 0,015 mmol 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan mit 260 μ l α -Methylstyren (2 mmol) umgesetzt.

Ausbeute an 2-Phenyl-1,2-propandiol: 96 % (Selektivität 96 %).

Beispiel 18

Wie in Beispiel 9 beschrieben, jedoch in einer Reaktionszeit von 14 h und unter Einsatz einer Pufferlösung vom pH 11,2 werden 7,4 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,02 mmol)/0,06 mmol DABCO mit 240 μ l 1-Methyl-1-cyclohexen (2 mmol) umgesetzt.

Ausbeute an 1-Methyl-1,2-cyclohexandiol: 78 % (Selektivität 80 %).

Beispiel 19

10

Analog Beispiel 18 jedoch bei pH 10,4 werden 320 μ l Allyltrimethylsilan (2 mmol) umgesetzt.

Ausbeute an 3-(Trimethylsilyl)-1,2-propandiol: 72 % (Selektivität 83 %).

15

Beispiel 20

Wie in Beispiel 9 beschrieben, jedoch in einer Reaktionszeit von 18 h und unter Einsatz einer Pufferlösung vom pH 12,0 werden 14,7 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,04 mmol)/0,12 mmol DABCO mit 380 μ l (2 mmol) *trans*-5-Decen umgesetzt.

20

Ausbeute an 5,6-Decandiol: 85 % (Selektivität 96 %).

Beispiel 21

Analog Beispiel 20 werden 240 μ l 2,3-Dimethyl-2-buten (2 mmol) umgesetzt.

25

Ausbeute an 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol: 99 % (Selektivität 99 %).

Beispiel 22

30

Analog Beispiel 20 werden 245 μ l 2-Methyl-2-penten (2 mmol) bei pH 11,2 umgesetzt.

Ausbeute an 2-Methyl-2,3-pentandiol: 88 % (Selektivität 87 %).

Beispiel 23

5 Analog Beispiel 20 werden 692 mg 1H,1H,2H-Perfluor-1-octen (2 mmol) bei pH 10,4 umgesetzt.

Ausbeute an 1H,1H,2H-Perfluoroctan-1,2-diol: 53 % (Selektivität 84 %).

Beispiel 24

10 Analog Beispiel 23 werden 245 µl 2-Vinyl-1,3-dioxolan (2 mmol) umgesetzt.

Ausbeute an 2-(1,2-Dihydroxyethyl)-1,3-dioxolan: 59 % (Selektivität 97 %).

Beispiel 25

15 Wie in Beispiel 9 beschrieben werden 7,4 mg $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ (0,02 mmol)/0,06 mmol DABCO mit 275 µl Allylphenylether (2 mmol) umgesetzt, Reaktionszeit 18 h.

Ausbeute an 3 Phenoxy-1,2-propandiol: 50 % (Selektivität 96 %).

20 **Beispiel 26**

Analog Beispiel 25 werden 295 µl Allylphenylsulfid (2 mmol) umgesetzt.

Ausbeute an (2,3-Dihydroxypropyl)-phenylsulfid: 51 % (Selektivität 94 %)

25 **Beispiel 27**

In ein in einem Druckautoklaven befindliches Glasgefäß werden 0,002 mmol $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ gelöst in Wasser, 0,006 mmol DABCO und 25 ml einer Pufferlösung vom pH 10,4, dargestellt aus 0,5 molarer K_2HPO_4 -Lösung und 2 molarer NaOH, sowie 12 ml 2-Methyl-2-propanol gegeben, unter Rühren mittels eines Magnetrührers bilden sich 2 Phasen. Nach Zugabe von 260 µl α -Methylstyren

30

(2 mmol) wird ein Druck von 5 bar Sauerstoff aufgegeben und das Autoklavgefäß auf 50 - 55°C erwärmt.

Nach 24 h wird wie in Beispiel 9 angeführt aufgearbeitet.

Ausbeute an 2-Phenyl-1,2-propandiol: 94 % (Selektivität 94 %).

5

Beispiel 28

Wie in Beispiel 27 beschrieben, werden 0,005 mmol $K_2OsO_4 \times 2H_2O$ /0,015 mmol DABCO mit 650 µl α -Methylstyren (5 mmol) bei 5 bar O_2 -Druck umgesetzt.

10 Ausbeute an 3-Phenyl-1,2-propandiol: 95 % (Selektivität 95 %).

Beispiel 29

15 Es wird wie in Beispiel 27 angeführt verfahren, jedoch werden 5 bar Pressluft anstelle von reinem Sauerstoff auf den Autoklaven gegeben.

Ausbeute an 2-Phenyl-1,2-propandiol: 41 % (Selektivität 93 %).

Beispiel 30

20 Es wird wie in Beispiel 29 verfahren, jedoch werden 10 bar Pressluft auf den Autoklaven gegeben.

Ausbeute an 2-Phenyl-1,2-propandiol: 76 % (Selektivität 92 %).

Patentansprüche

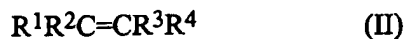
1. Verfahren zur Dihydroxylierung von Olefinen mittels Übergangsmetall-Katalysatoren zur Herstellung von mono, bi- oder/und polyfunktionellen 1,2-Diolen der Formel I,



worin

R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, COO-Aryl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, O-CO-Aryl, O-CO-Alkyl, OCOO-Alkyl, N-Alkyl₂, NH-Alkyl, N-Aryl₂, NH-Aryl, NO, NO₂, NOH, Aryl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NO₂, SiAlkyl₃, CHO, SO₃H, SO₃-Alkyl, SO₂-Alkyl, SO-Alkyl, CF₃, NHCO-Alkyl, CONH₂, CONH-Alkyl, NHCOH, NHCOO-Alkyl, CHCHCO₂-Alkyl, CHCHCO₂H, PO-(Aryl)₂, PO-(Alkyl)₂, PO₃H₂, PO(O-Alkyl)₂ bedeuten und wobei Alkyl für eine aliphatische Kohlenstoffgruppe mit 1 bis 18 C-Atomen, die linear, verzweigt und/oder auch cyclisch ist, steht, und Aryl einen 4 bis zu 14 C-Atome enthaltenden fünf-, sechs- oder siebengliedrigen aromatischen Ring, wobei dieser Ring anneliert sein kann und 0 bis 3 Heteroatome wie N, O, S enthalten kann, bedeutet und wobei die Alkyl- als auch die Arylgruppe gegebenenfalls bis zu sechs weitere Substituenten tragen können, die unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, O-Alkyl, OCO-Alkyl, O-Aryl, Aryl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, OH, NO₂, NO, SiAlkyl₃, CN, COOH, CHO, SO₃H, NH₂, NH-Alkyl, N-Alkyl₂, PO-Alkyl₂, SO₂-Alkyl, SO-Alkyl, CF₃, NHCO-Alkyl, COO-Alkyl, CONH₂, CO-Alkyl, NHCOH, NHCOO-Alkyl, CO-Aryl, COO-Aryl, PO-Aryl₂, PO₃H₂, PO(O-Alkyl)₂, SO₃-Alkyl bedeuten, wobei Alkyl und Aryl die oben

genannten Bedeutungen haben, gekennzeichnet dadurch, dass Olefine der allgemeinen Formel II



5

worin

R^1 bis R^4 die oben genannten Bedeutungen besitzen, mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart einer Osmium-, Ruthenium- und Manganverbindungen oder Mischungen davon in Wasser oder einem Wasser enthaltenden Lösemittelgemisch bei einem pH-Wert von 7,5 bis 13 umgesetzt werden.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Verbindungen der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass Olefine der Formel II eingesetzt werden, wobei die Substituenten R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, COO-Aryl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, N-Alkyl₂, Aryl, Fluor, Chlor, Brom, Iod, CHO, CF₃, NHCO-Alkyl, CONH₂, CONH-Alkyl, NHCOO-Alkyl bedeuten, und Alkyl und Aryl dabei die oben

20

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Diole der Formel I hergestellt werden, worin R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, CN, COOH, COO-Alkyl, CO-Alkyl, CO-Aryl, O-Alkyl, O-Aryl, Aryl, Fluor, Chlor, Brom, CHO, NHCO-Alkyl bedeuten und Alkyl und Aryl dabei die oben genannten Bedeutungen besitzen.

25

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Sauerstoff oder eine Gasmischung, die mindestens 15 Volumenprozent Sauerstoff enthält, verwendet werden.

30

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator eine Osmium-, Ruthenium oder Manganverbindung verwendet wird.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei Temperaturen von 20 bis 200°C, vorzugsweise von 30 bis 150°C, besonders bevorzugt von 40 bis 100°C abläuft, wobei der Druck bis zu 200 bar betragen kann.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zur Verbesserung der Selektivität zugesetzte Amin ein tertiäres Amin, bevorzugt ein bicyclisches Amin vom Chinuclidintyp ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
15 das Amin als Ligand eingebracht wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Sulfonamide wie Methylensulfonsäureamid und/oder Carbonsäureamide als Co-Katalysatoren zugesetzt werden.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren und/oder Präkatalysatoren die Osmiumverbindungen OsO_4 , $\text{K}_2\text{Os}_2(\text{OH})_4$, $\text{Na}_2\text{Os}_2(\text{OH})_4$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, OsCl_3 , H_2OsCl_6 , $[\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Os}(\text{NH}_3)_5](\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$, OsO_4 auf Vinylpyridin, Bu^tNOsO_3 , die
25 Manganverbindungen MnO_2 , KMnO_4 , $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2$, MnCl_3 , $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ und die Rutheniumverbindungen RuCl_3 , RuO_4 , RuO_2 eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass
30 die eingesetzten Katalysatoren zwischen 0,2 und 0,00001 Äquivalente bezogen auf Olefin, bevorzugt 0,1 bis 0,0001 und besonders bevorzugt 0,08 bis 0,0005 Äquivalente verwendet werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Amin zu Metall zwischen 0,01:1 bis 1000:1, vorzugsweise zwischen 0,1:1 bis 100:1, besonders bevorzugt von 1:1 bis 50:1 beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. J. Application No

PCT/EP 00/03493

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C29/50 C07C31/20 C07C31/42 C07C33/26 C07C35/14
C07C35/21 C07C41/26 C07C43/253 C07C319/20 C07C323/12
C07D319/06 C07F7/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 317 592 A (A.F. MACLEAN, ET AL.) 2 May 1967 (1967-05-02) the whole document	1-6, 10-12
A	EP 0 077 201 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 20 April 1983 (1983-04-20) cited in the application the whole document	1
A	T. BAROW, ET AL.: "Arylation of guanosine with para-substituted styrene oxides" CHEMICAL RESEARCH IN TOXICOLOGY, vol. 11, no. 1, January 1998 (1998-01), pages 44-53, XP000929704 American Chemical Society, Washington, DC, US11 page 45, left-hand column	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2000

Date of mailing of the international search report

17/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

English, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03493

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3317592 A	02-05-1967	DE 1272923 B FR 1358448 A GB 1028940 A	17-07-1964
EP 0077201 A	20-04-1983	US 4390739 A AT 17469 T AU 8921682 A BR 8205877 A CA 1177495 A DE 3268579 D ES 516353 D ES 8401003 A JP 58072529 A	28-06-1983 15-02-1986 14-04-1983 06-09-1983 06-11-1984 27-02-1986 16-11-1983 16-02-1984 30-04-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .tionales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03493

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C29/50 C07C31/20 C07C31/42 C07C33/26 C07C35/14
C07C35/21 C07C41/26 C07C43/253 C07C319/20 C07C323/12
C07D319/06 C07F7/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 317 592 A (A.F. MACLEAN, ET AL.) 2. Mai 1967 (1967-05-02) das ganze Dokument	1-6, 10-12
A	EP 0 077 201 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 20. April 1983 (1983-04-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1
A	T. BAROW, ET AL.: "Arylation of guanosine with para-substituted styrene oxides" CHEMICAL RESEARCH IN TOXICOLOGY, Bd. 11, Nr. 1, Januar 1998 (1998-01), Seiten 44-53, XP000929704 American Chemical Society, Washington, DC, US11 Seite 45, linke Spalte	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. August 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

English, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03493

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3317592 A	02-05-1967	DE 1272923 B FR 1358448 A GB 1028940 A	17-07-1964
EP 0077201 A	20-04-1983	US 4390739 A AT 17469 T AU 8921682 A BR 8205877 A CA 1177495 A DE 3268579 D ES 516353 D ES 8401003 A JP 58072529 A	28-06-1983 15-02-1986 14-04-1983 06-09-1983 06-11-1984 27-02-1986 16-11-1983 16-02-1984 30-04-1983